

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 5 月 23 日現在

機関番号：14401

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2014～2016

課題番号：26800186

研究課題名(和文) 遷移金属酸化物を用いたトポロジカル絶縁体のバンドエンジニアリング

研究課題名(英文) Bandstructure engineering of topological insulator by using transition-metal oxide

研究代表者

山内 邦彦 (Yamauchi, Kunihiko)

大阪大学・産業科学研究所・助教

研究者番号：00602278

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,000,000円

研究成果の概要(和文)：トポロジカル物質は近年多くの注目を集めており、物性物理の広範囲の分野で研究が進展している。本研究では、ペロブスカイト型酸化物の構造の自由度に注目し、強誘電酸化物を用いたトポロジカル絶縁体の第一原理物質設計を行った。その結果、強誘電歪みは結晶構造の反転対称性を破るため、スピン軌道相互作用に起因してバンドは分裂し、スピンバレー結合という特殊なスピン分極をもつことがわかった。さらに強誘電歪みを増加させるとバンド反転が起こり、トポロジカル相転移が見られた。また、強誘電体の熱電物性や磁性など様々な物性を調べることにより、強誘電体特有の興味深い物理を解明した。

研究成果の概要(英文)：Topological matter has attracted much attention recently and developed its research in a wide region of material science. In the present research, as focusing on flexibility of perovskite structure, the first-principles materials design based on ferroelectric transition-metal oxides has been performed. It was revealed that the polar ionic distortion breaks the inversion symmetry so that the bands are spin split due to the spin-orbit coupling, which in turn results in the spin-valley coupling. Moreover, various material properties, such as thermoelectric effect and magnetism, were carefully investigated to clarify the physical mechanism.

研究分野：物性理論

キーワード：トポロジカル絶縁体 第一原理計算 遷移金属酸化物

1. 研究開始当初の背景

本研究を開始した2014年当時はトポロジカル物質の研究が急速に発展する時期であり、様々な物性への興味から多くの研究が始まった。トポロジカル物質のなかで代表的な物質群である「トポロジカル絶縁体」は、トポロジー（位相幾何学）の概念を用いて、通常の絶縁体とは区別される絶縁体であり、2005年に提唱され2007年に実験的に確認されている。その後、トポロジカル超伝導やワイル半金属など新しいトポロジカル物質群が注目され、研究分野の裾野は広範囲に広がった。2016年にはトポロジカル物質の研究に対してノーベル物理学賞が授与され、現在は世間的に爆発的な話題を呼んでいる状況である。物理的な興味として、トポロジカル絶縁体は、内部では絶縁体だが、表面ではスピン偏極した金属状態が出現し、磁場の印加なしにスピン流によって量子ホール効果が生じる「量子スピンホール効果」が生じることが予言されている。もともと当研究分野は、数学の概念に始まり、その後、物性物理の領域でピスマス化合物などの対象物質が理論・実験の両方により盛んに研究され、また、次世代の電子素子への工業応用に期待が高まり、非常に広範囲の分野で研究が展開している。また、トポロジカル絶縁体に関連する特殊な性質（ディラック電子・マヨナラフェルミオン・量子化された電気磁気効果・トポロジカル超伝導など）を研究対象とする理論研究も進んでいる。

電子状態計算では、波動関数のパリティ（空間反転の偶奇性）に関連した2値数「 Z_2 数」を用いて、通常の絶縁体（ Z_2 =偶）とトポロジカル絶縁体（ Z_2 =奇）を区別することができる。代表的なトポロジカル絶縁体 Bi_2Se_3 では、スピン軌道相互作用がバンドギャップに比べて十分強いために、価電子バンドの一部が伝導バンドと反転し、 Z_2 が奇の状態となる。最近では、このようなバンド反転が、「スピン軌道相互作用」だけでなく、他の様々な効果に起因して生じるメカニズムがいくつか提唱されている。例えば、近藤効果に起因する「近藤トポロジカル絶縁体」（例： SmB_6 ）、クーロン斥力に起因する「トポロジカルモット絶縁体」（例： $\text{Ln}_2\text{Ir}_2\text{O}_7$ ）、異なる原子間の軌道混成に起因する「Native トポロジカル絶縁体」（例： SnS ）などがある。

2. 研究の目的

本研究では、上記のように多様なメカニズムを駆使してトポロジカル絶縁相を出現させる舞台として、遷移金属酸化物に注目した。遷移金属酸化物は、電荷・スピン・軌道の電子の自由度による様々な秩序状態（電荷秩序・磁気秩序・軌道整列、またそれらの複合秩序）を示し、さらに Jahn-Teller 歪み・強

誘電性歪みなど構造の自由度をもつ。それゆえ、マンガン酸化物では、フィリング制御・バンド幅制御によって電子状態と物性を自在に操作することが可能である。トポロジカル絶縁相を出現させるための必要な条件を満たすために、バンドギャップを小さくするような原子構造を選択し、強いスピン軌道相互作用を得るために4d/5d遷移金属を用いる。その上で、結晶のとおりうる構造歪みや磁気秩序を取り入れた第一原理電子状態計算を行い、それらの擾乱が物質のバンド構造とそのパリティに与える影響について調べ、 Z_2 数などのトポロジカル不変量を計算することにより、トポロジカル状態が保護されているかどうかの判定を行う。本研究が進み、「酸化物のどのような構造や秩序状態がトポロジカル絶縁相を安定にするか」が明らかになれば、トポロジカル物質の研究分野が酸化物の研究グループを取り込んでなお一層広がり、工業応用への道を開くことが期待される。また、トポロジカル物質と、複合秩序・交差相関を示す「マルチフェロイック物質」との共存が確かめられれば、今後の多方面への発展が期待できる。こうした理由から、物性物理の広範な研究分野において注目を浴びている「トポロジカル絶縁体」および「マルチフェロイック物質」を、第一原理電子状態計算から解析し、新奇物質を設計することを研究目的と定めた。様々な遷移金属酸化物を用いて、電子が有する電荷・スピン・軌道の自由度に起因する複合秩序、さらに Jahn-Teller 歪み・強誘電性歪みなど構造の自由度を駆使して電子のバンド構造を制御し、価電子バンドと伝導バンド間のバンド反転を誘発し、トポロジカル絶縁相を発現させる。スピン軌道相互作用・原子間混成効果・磁気秩序・強誘電性など複数の異なるメカニズムを介した特異なトポロジカル物質およびスピントロニクス材料の開発をめざした。

3. 研究の方法

酸化物トポロジカル物質の設計に関して、まずは理論グループによって以前に発表された酸化物界面におけるトポロジカル絶縁体の設計【D. Xiao, et al. Nat. Commun. 2, 596 (2011)】を基にした。この研究では、ペロブスカイト型酸化物を[111]方向に積層させ、そのうち2層のみ、遷移金属イオンを4d/5d金属で置換した八ニカム構造を設計し、強束縛模型を用いて Z_2 数を計算し、トポロジカル絶縁体を予測している。中でも、 LaAuO_3 を LaAlO_3 で挟んだヘテロ構造では、ホスト物質の作るエネルギーギャップ中にAuの e_g バンドが現れ、K点でグラフェン状のディラックコーンを形成する。スピン軌道相互作用によってディラックコーンの縮退が解けて、ある程度のギャップを生じると予想されている。この先行研究を受けて、本課題では、酸化物界面のホスト物質を常誘電体から強誘

電体に置き換えた電子状態計算を行った。多くの強誘電候補物質を試したところ、 LaAlO_3 を BiAlO_3 に置き換えると、Bi-O 間の混成により電気分極 P を誘起するイオン変位が発生して強誘電歪みが生じ、ギャップ中の Au の e_g バンドに影響を与えることが分かった。このような強誘電歪みが、ラシュバ効果およびギャップの増大を介して、トポロジカル不変量に与える影響を調べた。数種の強誘電物質および $4d/5d$ 金属イオンの組み合わせを試し、強誘電歪みのわずかな変化にตอบสนองしてトポロジカル不変量が変化するようなヘテロ構造の組み合わせを探索した。

また、強誘電歪みが物性に与える影響を議論するため、熱電物質や磁性体についても第一原理電子状態計算を行い、構造歪みによる電子状態や物性の変化について広く調べた。

4. 研究成果

本研究で得られた顕著な成果について以下に述べる。

・強誘電酸化物を用いたスピントロニクス材料の物質設計

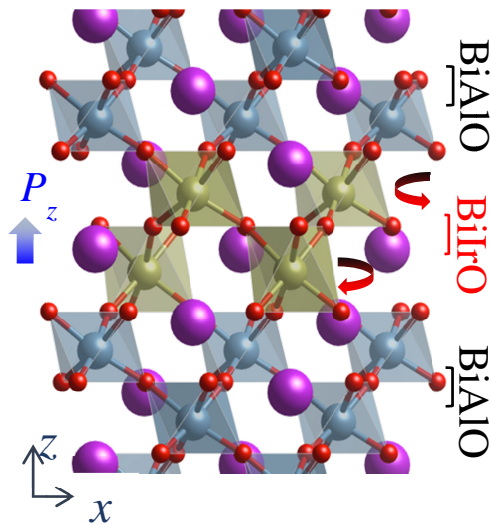


図 1 本研究で理論設計した $\text{BiIrO}_3/\text{BiAlO}_3$ ヘテロ構造

スピン軌道相互作用は電気磁気効果や磁気異方性の微視的機構において重要な役割を担う。ラシュバ効果およびスピンバレー結合は、空間反転対称の破れた非磁性系でスピン軌道相互作用がスピン縮退を解く現象であり、spin-FET など将来のスピントロニクスへの応用が期待されている。本研究では、第一原理電子状態計算を用いて、 LiNbO_3 のようなペロブスカイト型強誘電酸化物の B サイト原子を非磁性 $5d$ 遷移金属元素で置換することにより、強いスピン軌道相互作用によってバンド構造に大きなスピン分裂を生じさせ、強いスピンバレー結合を示す物質を設計した。具体的には、強誘電体である BiAlO_3 の B サイトを Al から Ir に置換することによりス

ピン軌道相互作用を増強し、 BiIrO_3 が巨大なラシュバ効果を生じることを確かめた。しかしながら、菱面体晶系構造の BiIrO_3 のバンド構造を詳しく見ると、価電子帯の頂上がスピン分極を生じないため、スピントロニクス材料には向かないことが分かった。そこで、図 1 のように、 BiIrO_3 で 2 層構造を作り、それを BiAlO_3 で挟んだ $\text{BiIrO}_3/\text{BiAlO}_3$ ヘテロ構造を設計した。このヘテロ構造のバンド構造を調べると、価電子帯の頂上が大きくスピン分裂しており、スピンが電気分極方向を向いている理想的なスピンバレー結合が得られた (図 2)。さらに、ペロブスカイトの構造歪みがバレーとスピン分裂の結合に及ぼす影響について、強束縛模型を用いて議論した。その結果、波数空間のスピン分極と結晶構造の強誘電歪みには強い相関があり、強誘電分極を変化することによってスピン分極を制御できることが明らかとなった。

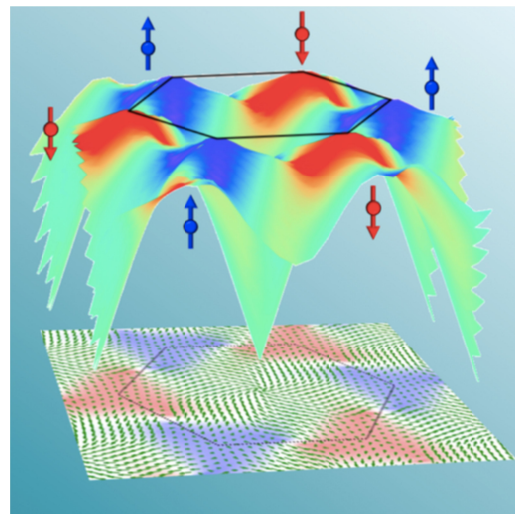


図 2 $\text{BiIrO}_3/\text{BiAlO}_3$ ヘテロ構造のスピンバレー

・強誘電酸化物を用いたトポロジカル絶縁体の物質設計

上記の成果に続いて、トポロジカル物性を示すヘテロ構造 $\text{BiAuO}_3/\text{BiAlO}_3$ を理論設計した。強誘電体では空間反転対称性が破れているため、バンドのパリティを定義することができない。そのため、トポロジカル絶縁体を定義するトポロジカル不変量 Z_2 数を計算する際に、通常のパリティを使った計算ができない。この問題を解決するため、Vanderbilt らが最近開発したハイブリッドワニエ関数の方法を用いて Z_2 数を計算した。この方法では、ブリルアンゾーン内で半周期分の領域を想定し、その領域を挟む 2 つの平面を考える。そのうちの一片 (k_x) を変えた際に、もう一片 (k_y) をフーリエ変換したワニエ関数 (ハイブリッドワニエ関数) の中心 (r_y) がどのように変化するかを追跡することによって Z_2 数を求める。今回、第一原理計算を行うのに用いる VASP コードと、ワニエ関数を計算する

Wannier90 コードの間のインターフェイスを作ることによってハイブリッドワニエ関数を計算することに成功した。この手法開発によって、空間反転対称性が破れた系でもトポロジカル不変量を計算することが可能となった。

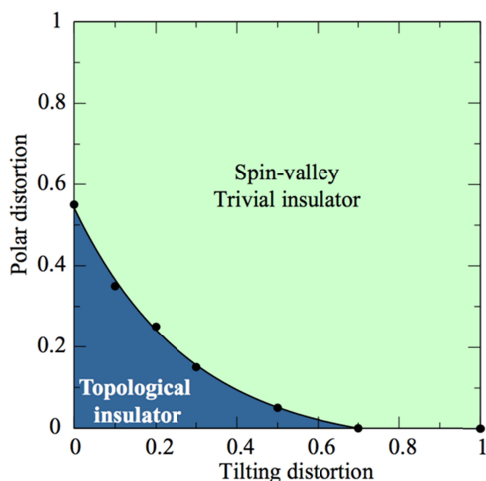


図 3 LaAuO₃/LaAlO₃ ヘテロ構造の構造歪みを変化させた際のトポロジカル相転移

理論設計したヘテロ構造 BiAuO₃/BiAlO₃ は、理想的なペロブスカイト構造と比べると、2種類の構造歪みをもつ。1つは強誘電性に関連する極性歪みであり、もう1つは酸素八面体のc軸周りの回転である。これら2種類の格子歪みを別々に取り扱い、高対称のLaAuO₃/LaAlO₃ 結晶構造を歪ませたところ、図3のような相図が得られた。すなわち、極性歪みは、前述したように、スピンバレー結合を与えるが、歪みの大きさがある程度を超えるとトポロジカル絶縁状態が破れて通常の絶縁体に相転移してしまうことが分かった。この相転移は、六回対称のブリルアンゾーンのK点のディラックコーンの形状に起因する。フェルミ準位の上下で Au-e_g 軌道状態がディラックコーンと微小なバンドギャップを形成しているが、極性歪みはバンドのスピンスplitを促し、歪みが大きいところで価電子バンドと伝導バンドが接触することでバンドギャップが閉じ、いわゆるバンド反転が生じ、トポロジカル相転移が引き起こされる。極性歪みが小さい場合にはスピンバレー結合を示すトポロジカル相が安定する。本研究では、強束縛模型を用いた計算でトポロジカル状態に特有のエッジ状態を計算し、スピンスplitしたバルクバンドに接続するスピンスplit状態を得ることに成功した。

さらに、本研究の過程で次のような成果を上げた。

・強誘電熱電物質

以前より SrTiO₃ が熱電物質の候補として

注目されていたが、今回初めて代表的な強誘電酸化物であるチタン酸バリウム BaTiO₃ の熱電物質としての性能を調べ、強誘電歪みがゼーベック係数を高めることを明らかにした。

・マルチフェロイック物質の電子状態

阪大基礎工の木村剛教授と共同研究を行い、高圧下 TbMnO₃ の巨大電気分極に関する電子状態計算を行った。計算の結果、TbMnO₃ は規定状態では常圧下ではスピンスパイラル磁性が安定であるが、圧力下ではE型反強磁性構造が安定となり、その結果電気分極が増大するという微視的機構が明らかとなった。

以上のように、酸化物トポロジカル設計を目標とした本研究は十分な成果を上げ、トポロジカル物性以外の電子状態計算でも満足のいく成果を上げた。

5 . 主な発表論文等

[雑誌論文](計 11 件)

Kunihiko Yamauchi, Paolo Barone, Silvia Picozzi, “Topological phase transition coupled with spin-valley physics in ferroelectric oxide heterostructures”, *Physical Review B* **95**, 035146/1-7 (2017).

T.T. Nguyen, K. Yamauchi, T. Oguchi, and N. N. Hoang, “Influences of Orientation on Magnetoelectric Coupling at La_{1-x}Sr_xMnO₃/BaTiO₃ Interface from Ab Initio Calculations”, *Journal of Electronic Materials* pp 1-7 (2017).

K. Kimura, P. Babkevich, M. Sera, M. Toyoda, K. Yamauchi, G.S. Tucker, J. Martius, T. Fennell, P. Manuel, D.D. Khalyavin, R.D. Johnson, T. Nakano, Y. Nozue, H.M. Rønnow, and T. Kimura, “Magnetodielectric detection of magnetic quadrupole order in Ba(TiO)Cu₄(PO₄)₄ with Cu₄O₁₂ square cupolas”, *Nature Communications* **7**, 13039/1-7 (2016).

Masayuki Toyoda, Takashi Saito, Kunihiko Yamauchi, Yuichi Shimakawa, and Tamio Oguchi Superexchange interaction in the A-site ordered perovskite YMn₃Al₄O₁₂, *Physical Review B* **92**, 014420/1-7 (2015).

Kunihiko Yamauchi, Paolo Barone, Tatsuya Shishidou, Tamio Oguchi, and Silvia Picozzi, “Coupling Ferroelectricity with Spin-Valley Physics in Oxide-Based Heterostructures”, *Physical Review Letters* **115**, 037602 (2015) [Editor’s Suggestion].

Paolo Barone, Kunihiko Yamauchi, and Silvia

Picozzi, “Jahn-Teller distortions as a novel source of multiferroicity”, *Physical Review B* **92**, 014116/1-6 (2015).

R. Takahashi, I. Ohkubo, K. Yamauchi, M. Kitamura, Y. Sakurai, M. Oshima, T. Oguchi, Y. Cho, and M. Lippmaa, “A-site-driven ferroelectricity in strained ferromagnetic $\text{La}_2\text{NiMnO}_6$ thin films”, *Physical Review B* **91**, 134107/1-9 (2015).

Hiroaki Saijo, Kunihiko Yamauchi, Koun Shirai, and Tamio Oguchi, “Impact of Ferroelectric Distortion on Thermopower in BaTiO_3 ”, *Journal of the Physical Society of Japan* **84**, 054701 (2015).

Keisuke Isoyama, Masayuki Toyoda, Kunihiko Yamauchi, and Tamio Oguchi, “Ab Initio Study on Pressure-Induced Phase Transition in $\text{LaCu}_3\text{Fe}_4\text{O}_{12}$ ”, *Journal of the Physical Society of Japan* **84**, 034709 (2015).

K. Yamauchi, T. Oguchi, S. Picozzi, “Ab-initio Prediction of Magnetoelectricity in Infinite-Layer CaFeO_2 and MgFeO_2 ”, *Journal of the Physical Society of Japan* **83**, 094712/1-6 (2014).

T. Aoyama, K. Yamauchi, A. Iyama, S. Picozzi, K. Shimizu, and T. Kimura, “Giant spin-driven ferroelectric polarization in TbMnO_3 under high pressure”, *Nature Communications* **5**, 4927/1-7 (2014).

〔学会発表〕(計3件)

Kunihiko Yamauchi, “Ab-initio Theoretical Studies on Multiferroicity in Transition Metal Oxide”, *International Symposium on Magnetism and Magnetic Materials*, 2016年11月23日～11月26日, 済州島, Korea, 招待講演.

Kunihiko Yamauchi, “Spin-Valley Coupling and Topological Phase Transition in Ferroelectric Oxide Heterostructures”, *11th Korea-Japan Conference on Ferroelectrics*, 2016年8月7日～8月10日, Seoul, Korea, 招待講演.

山内邦彦, 妹尾仁嗣, 求幸年, 「 BiMO_3 (M:3d 遷移金属) の第一原理計算」, *日本物理学会*, 2016年9月13日～9月16日, 金沢大学, 口頭発表.

6. 研究組織

(1) 研究代表者

山内 邦彦 (YAMAUCHI, Kunihiko)
大阪大学・産業科学研究所・助教